

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/04281

Rec'd PCT/PTO 07 SEP 2004
03.04.03

10/506891

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月20日

出願番号

Application Number:

特願2002-238713

[ST.10/C]:

[JP2002-238713]

出願人

Applicant(s):

協和油化株式会社

REC'D 05 JUN 2003

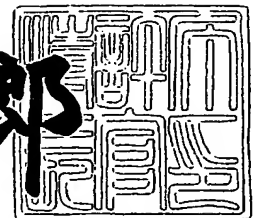
WFO PGT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035963

【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-117YT3

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 18/06
C08G 61/00
C08G 63/00
C08G 65/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 児玉 彩

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 村田 繁

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 稲山 俊宏

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 新見 竜生

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-100744

【出願日】 平成14年 4月 3日

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代表者】 張 將司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

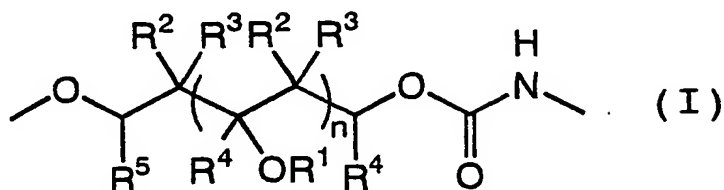
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアルケニルエーテル系樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に一般式 (I)

【化1】

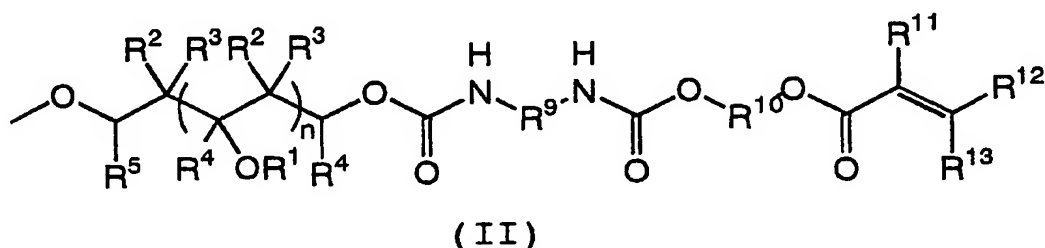


(式中、 n は、2～1000の整数を表し、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在する R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一または異なっているいてもよい)で表される構造単位を含むポリウレタン。

【請求項2】 重量平均分子量が、30000～1000000である請求項1記載のポリウレタン。

【請求項3】 分子内に一般式 (II)

【化2】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義であり、 R^9 は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 R^{10} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換

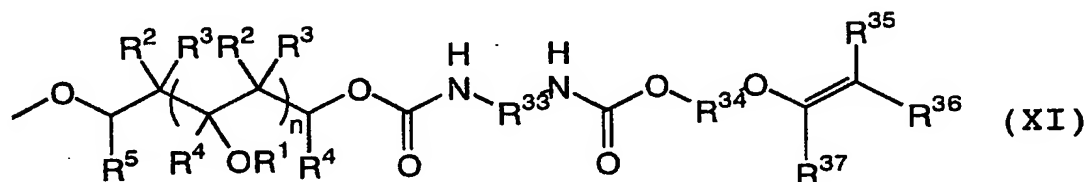
のアリーレンを表し、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

【請求項4】 数平均分子量が、200～10000である請求項3記載のウレタンアクリレート。

【請求項5】 請求項3または4記載のウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項6】 一般式(XI)

【化3】



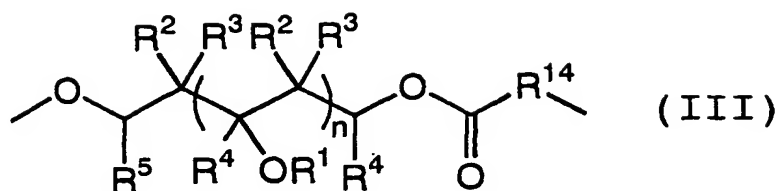
(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義であり、 R^{33} は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 R^{34} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。

【請求項7】 数平均分子量が、200～10000である請求項6記載のウレタンアルケニルエーテル。

【請求項8】 請求項6または7記載のウレタンアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項9】 分子内に一般式(III)

【化 4】

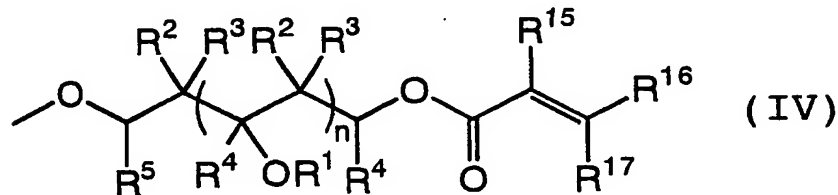


(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{14} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表す) で表される構造単位を含むポリエステル。

【請求項 10】 重量平均分子量が、30000～1000000である請求項 10 記載のポリエステル。

【請求項 11】 分子内に一般式 (IV)

【化 5】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアクリレート。

【請求項 12】 数平均分子量が、200～10000である請求項 11 記載のアクリレート。

【請求項 13】 請求項 11 または 12 記載のアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト材料、ソルダーレジスト材料、造形材料、シーリング剤、成型材等またはこれらの原料に有用なポリウレタン、ポリエステル等に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ、アルケニルエーテル系樹脂およびそれらの光・電子線硬化型樹脂は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト材料、シーリング剤、バインダー、成型材等に幅広く使用されている。しかしながら、従来知られている、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ、アルケニルエーテル系樹脂およびそれらの光・電子線硬化型樹脂は、電子回路用基板等の用途に使用した場合、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、プレッシャークッカーテストでの結果等の点で、実用上、満足されるものではない。

【0003】

また、Macromol. Chem. Phys., 198, 3051-3064 (1997)には、ポリ2-クロロエチルビニルエーテル骨格を有するポリウレタンが開示されているが、塩素を有する化合物は、焼却時のダイオキシンの生成等の環境汚染への影響が危惧され、望ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、プレッシャークッカーテストでの結果等に優れたポリウレタンおよびポリエステル等を提供することにある。

【0005】

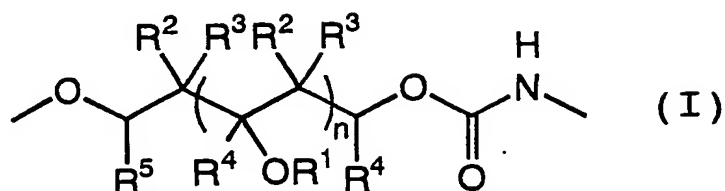
【課題を解決するための手段】

本発明は、次の(1)～(13)を提供する。

(1) 分子内に一般式(I)

【0006】

【化6】



【0007】

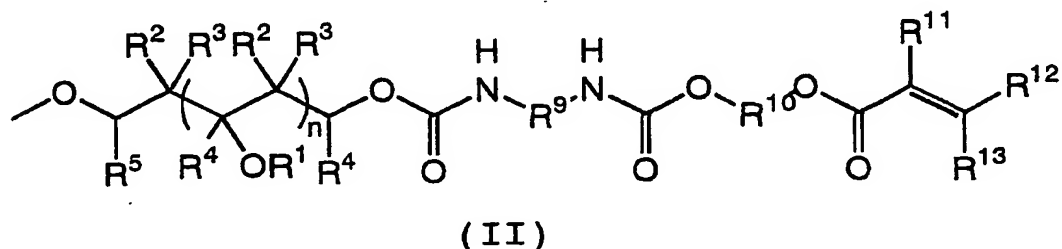
(式中、nは、2～1000の整数を表し、R¹は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在するR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ同一または異なってもよい)で表される構造単位を含むポリウレタン。以下、該ポリウレタンをポリウレタン(I)と表現することもある。

(2) 重量平均分子量が、30000～1000000である(1)記載のポリウレタン。

(3) 分子内に一般式(II)

【0008】

【化7】



【0009】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義であり、 R^9 は、ポリソシアネート化合物由来の残基を表し、 R^{10} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。以下、該ウレタンアクリレートをウレタンアクリレート (I I) と表現することもある。

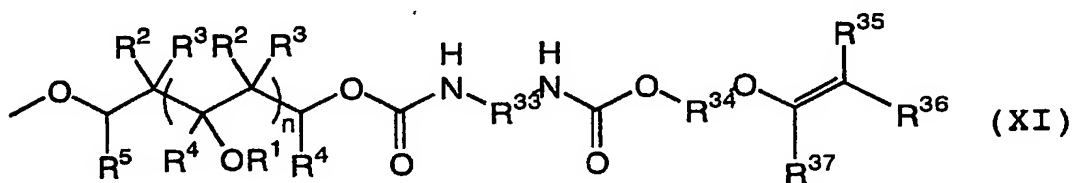
(4) 数平均分子量が、200～10000である(3)記載のウレタンアクリレート。

(5) (3) または (4) 記載のウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

(6) 一般式 (X I)

【0010】

【化8】



【0011】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ前記と同義であり、 R^{33} は、ポリソシアネート化合物の残基を表し、 R^{34} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。以下、該ウレタンアルケニルエーテルをウレタンアルケニルエーテル (X I) と表現することもある。

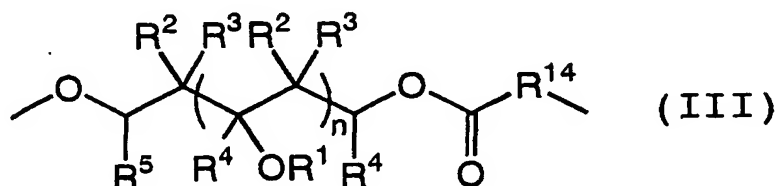
(7) 数平均分子量が、200～10000である(6)記載のウレタンアルケニルエーテル。

(8) (6) または (7) 記載のウレタンアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

(9) 分子内に一般式 (III)

【0012】

【化9】



【0013】

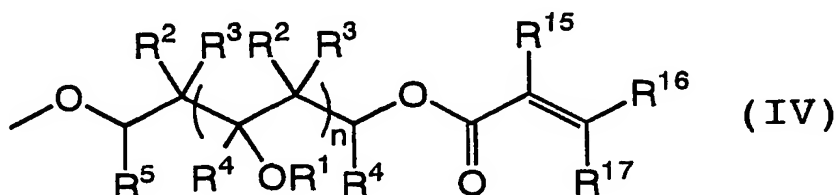
(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{14} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表す)で表される構造単位を含むポリエステル。以下、該ポリエステルのポリエステル(III)と表現することもある。

(10) 重量平均分子量が、30000～1000000である(9)記載のポリエステル。

(11) 分子内に一般式 (IV)

【0014】

【化10】



【0015】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{15} 、 R^{16} お

よび R^{17} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアクリレート。以下、該アクリレートをアクリレート (I V) と表現することもある。

(1 2) 数平均分子量が、2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 である (1 1) 記載のアクリレート。

(1 3) (1 1) または (1 2) 記載のアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

【0 0 1 6】

【発明の実施の形態】

一般式中の各基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐状のものがあげられ、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。低級アルキレンとしては、前記の低級アルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

【0 0 1 7】

シクロアルキルとしては、例えば、炭素数 3 ~ 1 0 のものがあげられ、その具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等があげられる。シクロアルキレンとしては、前記のシクロアルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

【0 0 1 8】

アリールおよびアラルキルのアリール部分としては、例えば、炭素数 6 ~ 1 4 のアリールがあげられ、その具体例としては、フェニル、ナフチル、アントリル等があげられ、アラルキルのアルキレン部分としては、例えば、前記の低級アルキルから水素原子を 1 つまたは 2 つ除いた基等があげられる。アラルキルの具体例としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ジフェニルメチル等があげられる。アリーレンとしては、前記のア

リールより水素原子を1つ除いたもの等があげられる。

【0019】

ポリイソシアネート化合物由来の残基におけるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン等の脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等があげられる。

【0020】

ポリイソシアネート化合物由来の残基としては、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンが好ましい。低級アルキレン、シクロアルキレン、およびアリーレンとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

置換低級アルキル、置換シクロアルキル、置換低級アルキレンおよび置換シクロアルキレンにおける置換基としては、例えば、ヒドロキシ、低級アルコキシ等があげられる。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

【0021】

置換基の定義において、低級アルコキシのアルキル部分としては、前記低級アルキルで例示したものと同様のものがあげられる。

置換アリール、置換アラルキルおよび置換アリーレンにおける置換基としては、例えば、低級アルキル、低級アルコキシ等があげられ、低級アルキルおよび低級アルコキシとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

【0022】

ポリウレタン (I)、ウレタンアクリレート (II)、ウレタンアルケニルエ

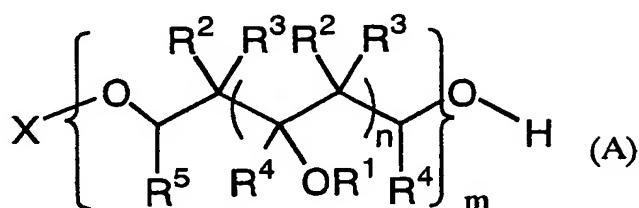
ーテル (X I)、ポリエステル (I I I) およびアクリレート (I V) において、それぞれ、 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子である化合物が好ましい。

(1) 原料化合物であるジオールの製造

本発明のポリウレタン等の原料である一般式 (A)

【0023】

【化11】

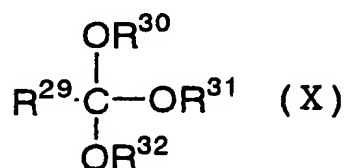


【0024】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 X は水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 m は1～4の整数を表し、 m が2以上のとき、それぞれの n は同一でも異なってもよい)で表される化合物は、例えば、対応するアルケニルエーテルモノマーを、多官能性開始剤の存在下、公知の方法〔例えば、澤本光男、高分子学会編：新高分子実験学2、高分子の合成・反応(1)、242～276頁、共立出版(1995)等〕を用いて、一般式(X)

【0025】

【化12】



【0026】

(式中、 R^{29} は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される化合物、ルイス酸、溶媒等の存在下、単独重合または共重合させて、両末端がアセタールであるポリビニルエーテルを得て、さらに、これを酸加水分解、次いで還元処理することにより得ることができる。

【 0 0 2 7 】

ここで、一般式 (A) および一般式 (X) 中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

以下、一般式 (A) で表される化合物を化合物 A と表現することもある。

【 0 0 2 8 】

多官能性開始剤としては、例えば、一般式 (IX)

【 0 0 2 9 】

【 化 1 3 】



【 0 0 3 0 】

(式中、 R^{28} は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、Yは、アルカノイルオキシ、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはハロゲン原子を表す)で表される官能基を有する化合物、多官能アルケンルエーテルの有機酸、無機酸またはアルコール付加体等があげられる。

【 0 0 3 1 】

一般式 (IX) 中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキルおよび低級アルコキシとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられ、アルカノイルオキシのアルキル部分としては、前記低級アルキルで例示したものと同様のものがあげられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の各原子があげられる。

【0032】

多官能アルケニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 9-ノナンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌル酸トリビニルエーテル、フェノール樹脂もしくはノボラック樹脂のビニルエーテル等があげられる。また、多官能アルケニルエーテルに付加する有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加する無機酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加するアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、(イソ)プロピルアルコール等があげられる。

【0033】

ルイス酸としては、特に限定されないが、金属ハロゲン化物が好ましく、例えば、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 AlCl_3 、 SbCl_5 、 SbF_5 、 WCl_6 、 TaCl_5 等があげられ、その使用量は、アルケニルエーテルモノマー1モルに対して、0.0001～3.0モルであるのが好ましい。また溶媒としては、酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロチオフェン、2, 6-ジメチルピリジン、トルエン等があげられ、該溶媒は、アルケニルエーテルモノマー1重量部に対して、1～100重量部使用されるのが好ましい。

【 0 0 3 4 】

アルケニルエーテルモノマーの具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-アセトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、ジエチル〔2-(ビニロキシ)エチル〕マロネート、3-トリス(エトキシカルボニル)プロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルシンナメート、シクロヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルビニルエーテル、4-フルオロブチルビニルエーテル、3-ブロモブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、イソプロピルプロペニルエーテル、*n*-ブチルプロペニルエーテル、イソブチルプロペニルエーテル、シクロヘキシルプロペニルエーテル、*n*-ヘキサデシルプロペニルエーテル等があげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用される。

【 0 0 3 5 】

重合反応の温度は、特には限定されないが、-80~100℃であるのが好ましい。

(2) 本発明のポリウレタン(I)の製造

本発明のポリウレタン(I)は、例えば、化合物A(好ましくはXが水素原子であるもの)、およびポリイソシアネート化合物、必要に応じて、他のポリオール類、鎖伸長剤等を原料として、公知の方法(USP 5 9 5 2 4 3 7等)またはそれらの方法に準じて、製造することができる。

【 0 0 3 6 】

この場合、原料中のイソシアネート基/水酸基の比が、0.1~1.0であるのが好ましく、さらには0.5~3であるのが好ましく、0.8~2であるのがより好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、前記と同様のものがあげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【 0 0 3 7 】

他のポリオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1

、4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヒドロキノン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等またはこれらを多塩基酸と反応させて得られるポリエステルポリオール等があげられる。ここで多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはその酸無水物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジ安息香酸、4,4-ジフェニレンジカルボン酸、エチレンビス(p-安息香酸)、1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)等の芳香族ジカルボン酸等があげられる。また、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の酸性基を有するポリオールを用いた場合に得られるポリウレタン(I)は、公知の方法(特開平5-194836号公報、特開平8-27242号公報、特開平8-259884号公報等)またはそれら記載の方法に準じて、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン等の有機塩基または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基を好ましくは、酸性基に対して、0.5~1.5当量(モル比)使用して、酸性基(カルボキシル基等)を中和することにより、水性ポリウレタン樹脂とすることができる。

【0038】

他のポリオール類を使用する場合、全ポリオール中、化合物Aが、5重量%以上含まれているのが好ましく、20重量%以上含まれているのがより好ましい。

鎖伸長剤としては、低分子量のポリオール類、ジアミン類、アルカノールアミン類、ヒドラジン等が用いられる。

低分子量のポリオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヒドロキノン等があげられる。

【0039】

ジアミン類としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン等があげられる。

アルカノールアミン類としてはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があげられる。

【0040】

ポリウレタン (I) の製造の際に、必要に応じて、溶媒を用いてもよく、該溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられ、これらは、ポリウレタン (I) の原料 1 重量部に対して、0. 5～100 重量部使用されるのが好ましい。

【0041】

また、ポリウレタン (I) の製造の際に、必要に応じて、オクチル酸錫、テトラブトキシチタン、ジラウリル酸ジ n-ブチルスズ等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等の触媒を使用してもよく、その使用量は通常、ポリウレタン (I) の原料に対して、0. 05～5 重量%であるのが好ましい。

【0042】

本発明のポリウレタン (I) の重量平均分子量は、特には限定されないが、ポリウレタンエラストマー等として使用する場合、30000～1000000であるのが好ましく、さらには30000～500000であるのが好ましく、30000～300000であるのがより好ましい。

ポリウレタン (I) の中で特に上記の重量平均分子量を有するものは、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、プレッシャークッカーテスト

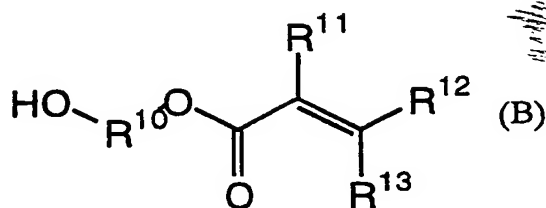
での結果等に優れている。

(2-1) ウレタンアクリレート (II) の製造

ウレタンアクリレート (II) は、例えば、化合物 A、ポリイソシアネート化合物、一般式 (B)

【0043】

【化14】



【0044】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ前記と同義である)で表されるヒドロキシル基を有するアクリレート、必要に応じて、他のポリオール類、ジアミン類等を原料として、製造することができる。

この場合、原料中のイソシアネート基／水酸基の比が、0.1～1.0であるのが好ましく、さらには0.5～3であるのが好ましく、0.8～2であるのがより好ましい。

【0045】

ポリイソシアネート化合物としては、前記と同様のものがあげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

ヒドロキシル基を有するアクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等があげられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを意味し、他のアクリル酸またはメタアクリル酸誘導体についても同様に表現する。

【0046】

他のポリオール類およびジアミン類としては、それぞれ前記(2)の説明であげた他のポリオール類、ジアミン類と同様のものがあげられる。

ウレタンアクリレート (I I) は、公知の方法、例えば溶液法、熔融法（ワンショット法、プレポリマー法等）等により製造することができる。

反応温度は、好ましくは 5 0 ～ 1 0 0 ℃、より好ましくは 5 5 ～ 8 5 ℃である。

【 0 0 4 7 】

反応の際に、ビニル基の重合を防止する目的でラジカル重合の禁止剤を添加することが好ましい。該ラジカル重合の禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等があげられ、これらはウレタンアクリレート (I I) の原料に対して、0. 0 0 1 ～ 5 重量%使用するのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

溶液法で反応を行う場合は、溶媒を用い、該溶媒としては、光重合性モノマー、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられる。

光重合性モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート等の単官能アクリレート化合物や、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート等があげられる。

【 0 0 4 9 】

また、反応の際に、必要に応じて、触媒を使用してもよく、該触媒としては、

前記(2)の説明であげたポリウレタン(I)製造の際に用いられる触媒と同様のものがあげられる。該触媒の使用量は、ウレタンアクリレート(II)の原料に対して、0.05～5重量%であるのが好ましい。

ウレタンアクリレート(II)を光照射または加熱によりラジカルを発生する重合開始剤(光または熱ラジカル重合開始剤)と混合することにより、ウレタンアクリレート(II)と光または熱ラジカル重合開始剤を含有する組成物(以下、組成物Aと表現することもある)が得られるが、組成物Aの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

【0050】

組成物Aに使用されるウレタンアクリレート(II)の数平均分子量は、好ましくは200～100000、より好ましくは500～5000である。

熱ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロペン)二塩酸塩、2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、キュメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキサイド、カリウムパーサルフェイト、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジアルキルパーオキシド類またはパーオキシジカーボネート類、過酸化水素等があげられる。

【0051】

熱ラジカル重合開始剤の含有量は、ウレタンアクリレート（II）100重量部に対して好ましくは0.2～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類等があげられる。

【0052】

光ラジカル重合開始剤の含有量は、ウレタンアクリレート（II）100重量部に対して好ましくは0.2～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。

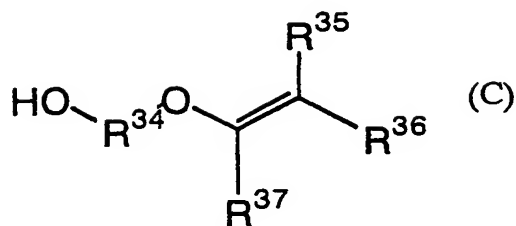
組成物Aは、80～200℃に加熱する（熱ラジカル重合開始剤を含有する場合）か、または、レーザー光等の光照射（光ラジカル重合開始剤を含有する場合）により硬化し、コーティング剤等として有用である。また、組成物Aを硬化して得られる硬化物に含まれるウレタンアクリレート（II）が重合して得られるポリウレタンも本発明のポリウレタンの概念に含まれる。

（2-2）ウレタンアルケニルエーテル（XI）の製造

ウレタンアルケニルエーテル（XI）は、例えば、化合物（A）、ポリイソシアネート、一般式（C）

【0053】

【化15】



【0054】

(式中、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} はそれぞれ前記と同義である)で表されるヒドロキシル基を有するアルケニルエーテル、必要に応じて、他のポリオール類、ジアミン等を原料として製造することができる。

この場合、原料中のイソシアネート基／水酸基の比が、0.1～1.0であるのが好ましく、さらには0.5～3であるのが好ましく、0.8～2であるのがより好ましい。

【0055】

ポリイソシアネートとしては、前記(2)の説明であげたポリイソシアネートと同様のものがあげられる。

ヒドロキシル基を有するアルケニルエーテルとしては、分子内に水酸基を2個以上有するアルキルまたはシクロアルキル化合物とアセチレンの反応により得られる化合物が好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル等があげられる。

【0056】

他のポリオール類およびジアミン類としては、それぞれ前記(2)の説明であげた他のポリオール類、ジアミン類と同様のものがあげられる。

ウレタンアルケニルエーテル(XI)は、公知の方法、例えば、溶液法、溶融

法（ワンショット法、プレポリマー法等）等により製造することができる。

【0057】

反応温度は、好ましくは50～100℃、より好ましくは55～85℃である。

溶液法で用いられる溶媒は特に限定されないが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられる。

【0058】

また、ウレタン化反応の際に、必要に応じて、オクチル酸錫、テトラブトキシチタン等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等のウレタン化触媒を使用してもよく、その使用量は、反応液に対して、0.05～5重量%であるのが好ましい。

ウレタンアルケニルエーテル（XI）を加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤と混合することにより、ウレタンアルケニルエーテル（XI）と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤を含有する組成物（以下、組成物Bと表現することもある）が得られるが、組成物Bの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

【0059】

組成物Bに使用されるウレタンアルケニルエーテル（XI）の数平均分子量は、好ましくは200～10000であり、より好ましくは500～5000である。

加熱により酸を発生する重合開始剤としては、ブレンステッド酸またはルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とブレンステッド酸またはルイス酸とブレンステッド塩とからなる錯体化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、オニウム化合物等があげられる。

【0060】

加熱により酸を発生する重合開始剤の配合量は、ウレタンアルケニルエーテル（XI）100重量部あたり0.01～10重量部であるのが好ましく、0.02～5重量部であるのがより好ましい。

加熱により酸を発生する重合開始剤を含む組成物Bは、通常、50～200℃で、2分間～10時間、加熱することにより、硬化する。

【0061】

光照射により酸を発生する重合開始剤としては、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物、ジアソスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物等があげられる。

光照射により酸を発生する重合開始剤の配合量は、ウレタンアルケニルエーテル(XI)100重量部あたり0.01～10重量部であるのが好ましく、0.02～5重量部であるのがより好ましい。

【0062】

光照射により酸を発生する重合開始剤を含む組成物Bは、通常、レーザー光等の光照射により硬化する。

組成物Bは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

また、組成物Bを硬化して得られる硬化物に含まれるウレタンアルケニルエーテル(XI)が重合して得られるポリウレタンも本発明のポリウレタンの概念に含まれる。

(3) ポリエステル(III)の製造

本発明のポリエステル(III)は、例えば、化合物A(好ましくは、Xが水素原子であるもの)、多塩基酸、必要に応じて、他のポリオール類、動植物油脂肪酸、動植物油等を原料として、公知の方法(USP6143840等)またはそれらの方法に準じて製造することができる。多塩基酸の使用量は、全原料に対して、好ましくは10～80重量%、より好ましくは25～60重量%である。アルコール成分(化合物Aと他のポリオール類)の使用量は、全原料に対して好ましくは10～80重量%、より好ましくは、25～60重量%である。

【0063】

原料中の水酸基のモル数とカルボキシル基のモル数との比は、0.8:1.0～1.5:1.0であるのが好ましく、0.9:1.0～1.3:1.0である

のがより好ましい。

多塩基酸としては、前記（２）の説明であげた多塩基酸と同様のものがあげられる。

【0064】

他のポリオール類としては、前記（２）の説明であげたポリオール類と同様のものがあげられ、他のポリオール類を使用する場合は、化合物Ａが、原料のアルコール成分中の５％（モル比）以上含まれているのが好ましく、２０％（モル比）以上含まれているのがより好ましい。

動植物油脂肪酸としては、例えば、大豆油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、桐油脂肪酸等があげられる。

【0065】

動植物油としては、例えば、大豆油、サフラワー油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油等があげられる。

動植物油脂肪酸または動植物油を使用する場合は、その使用量は、それぞれ原料の全量に対して２０重量％以下になるように使用されるのが好ましい。

ポリエステル（ⅠⅠⅠ）の重量平均分子量は、特には限定されないが、ポリエステルエラストマー等として使用する場合は、３００００～１００００００であるのが好ましく、さらには３００００～５０００００であるのが好ましく、３００００～３０００００であるのがより好ましい。

【0066】

ポリエステル（ⅠⅠⅠ）の中で特に上記の重量平均分子量を有するものは、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、耐油性、射出成形時の易成形性、プレッシャークッカーテストでの結果等に優れている。

また、ポリエステル（ⅠⅠⅠ）は、アミノ樹脂（尿素、メラミン、グアナミン等とホルムアルデヒドを反応させて得られる尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等）と混合させることにより、塗料、コーティング剤、接着剤等に有用な組成物とすることも可能である。該アミノ樹脂の使用量は、ポリエステル（ⅠⅠ

I) 100重量部に対して5～60重量部であるのが好ましい。前記の組成物〔ポリエステル(III)とアミノ樹脂を含有する組成物〕を例えば、塗料等を使用する場合、該組成物は、必要に応じて、分散剤、湿潤剤、沈降防止剤、色別れ防止剤、皮張り防止剤、帯電防止剤、カビ止め剤、防火剤等をそれぞれ、0.01～5重量%含有していてもよく、被塗物としては、金属、木材、プラスチック、無機素材、コンクリート、アスファルト等があげられる。前記の組成物は、常温から加熱下での乾燥により硬化させることができる。

(3-2) エステルアクリレート(IV)の製造

エステルアクリレート(IV)は、化合物Aまたはポリエステル(III)（好ましくは数平均分子量100～5000）とアクリル酸またはそのエステルあるいはアクリロイルクロライド等とを反応させることにより得ることができる。

【0067】

原料中、アクリル酸またはそのエステルあるいはアクリロイルクロライド等の使用量は、化合物Aまたはポリエステル(III)に対して、0.9～2.0当量（モル比）であるのが好ましく、反応温度は、0～70℃であるのが好ましい。

エステルアクリレート(IV)は、熱重合（好ましくは、80～200℃）で重合し、硬化する。

【0068】

また、エステルアクリレート(IV)を光または熱ラジカル重合開始剤と混合することにより、エステルアクリレート(IV)と光または熱ラジカル重合開始剤を含有する組成物（以下、組成物Cと表現することもある）が得られるが、組成物Cの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

【0069】

組成物Cに使用されるエステルアクリレート(IV)の数平均分子量は、好ましくは200～10000、より好ましくは500～5000である。

光または熱ラジカル重合開始剤としては、前記(2-1)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物Cは、80～200℃に加熱する（熱ラジカル重合開始剤を含有する場合）か、または、レーザー光等の光照射（光ラジカル重合開始剤を含有する場合）により硬化し、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等として有用である。

【0070】

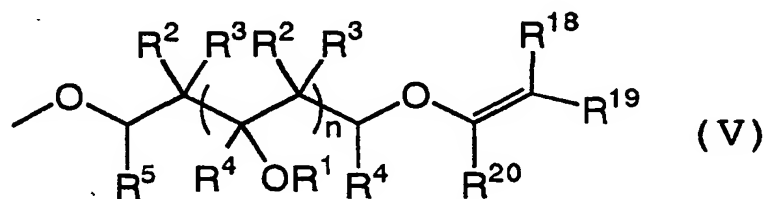
また、組成物Cを硬化して得られる硬化物に含まれるエステルアクリレート（IV）が重合して得られるポリエステルも本発明のポリエステルの概念に含まれる。

（4）アルケニルエーテル等の製造

一般式（V）

【0071】

【化16】

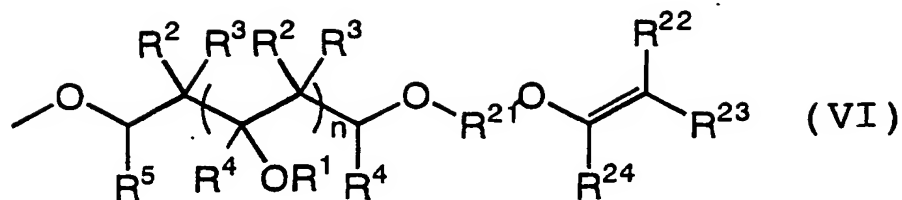


【0072】

（式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す）で表される構造単位を含むアルケニルエーテルまたは一般式（VI）

【0073】

【化 17】



【0074】

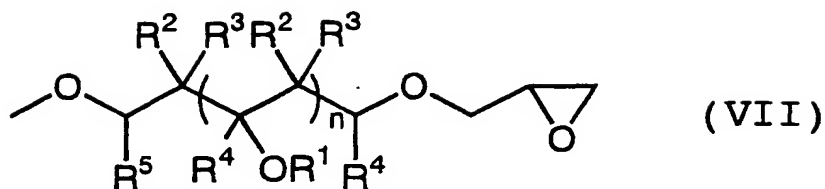
(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{21} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアルケニルエーテルは、化合物 A または化合物 (III) とアルケニルエーテルとを公知の方法 [Tetrahedron, 28, 233-238 (1972)] またはその方法に準じて、エーテル交換反応に付すこと等により得ることができる。一般式 (V) および (VI) の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキル、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンおよび置換もしくは非置換のアリーレンとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

【0075】

また、一般式 (VII)

【0076】

【化18】



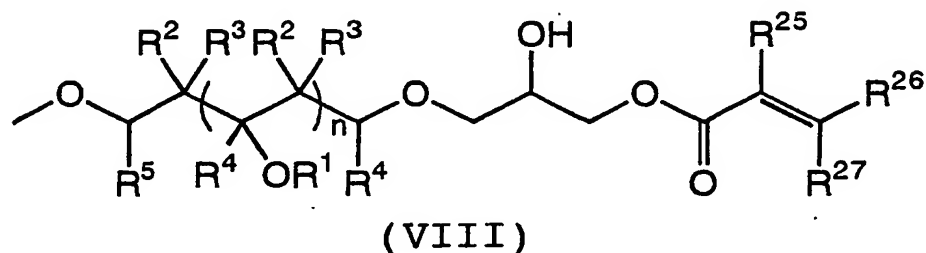
【0077】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するエポキシ樹脂は、化合物Aとエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることにより得ることができる。

また、一般式(VIII)

【0078】

【化19】



【0079】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエーテルアクリレートは、化合物(VII)を、2-エチルイミダゾールまたはトリエチルベンジルアンモニウム等の存在下、(メタ)アクリル酸またはその誘導体と好ましくは、100～130℃で反応させることにより得ることができる。ここで、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

【0080】

以下、一般式(V)、(VI)、(VII)または(VIII)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル、エポキシ樹脂またはエーテルアクリレートそれぞれアルケニルエーテル(V)、アルケニルエーテル(VI)、エポキシ樹脂(VII)またはエーテルアクリレート(VIII)と表現することもある。

また、アルケニルエーテル(V)、アルケニルエーテル(VI)、エポキシ樹脂(VII)またはエーテルアクリレート(VIII)を加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤と混合することにより、アルケニルエーテル(V)、アルケニルエーテル(VI)、エポキシ樹脂(VII)またはエーテルアクリレート(VIII)と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤を含有する組成物(以下、これらの組成物をまとめて、組成物Dと表現することもある)が得られるが、組成物Dの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

【0081】

組成物Dに使用されるアルケニルエーテル(V)、アルケニルエーテル(VI)、エポキシ樹脂(VII)またはエーテルアクリレート(VIII)の数平均分子量は、好ましくは200~10000であり、より好ましくは500~5000である。

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤としては、それぞれ前記(2-2)の説明であげた熱酸発生剤および光酸発生剤と同様のものがあげられる。

【0082】

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤の配合量は、それぞれ前記(2-2)の説明で記載したのと同様に設定することができる。

組成物Dの硬化条件は、前記(2-2)の説明で記載したのと同様に設定することができる。

組成物Dは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

【0083】

【実施例】

参考例 1：両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a（化合物 A において、 R^1 がエチルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および X が水素原子である化合物）

1 L ガラス製フラスコに、オルトギ酸エチルエステル 28.9 g、トルエン 250 g および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.13 g を加えた。この溶液を 20℃ で攪拌しながら、エチルビニルエーテル 361 g を添加した。エチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル 370 g（収率 94.9%）を得た。2 L ガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル 360 g、酢酸 430 g および水 250 g を加えて 60℃ で 3 時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にアルデヒドを有するポリエチルビニルエーテル 320 g を得た。1 L SUS 製オートクレーブに、得られた両末端にアルデヒドを有するポリエチルビニルエーテル 130 g、エタノール 420 g およびラネーニッケル 19.5 g を加え、水素 20 kg/cm² を導入した。オートクレーブを 80℃ に加熱し、4 時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a 114 g を得た。

【0084】

得られた両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a の分子特性を第 1 表に示す。両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

（GPC 分析条件）

カラム：TSK gel SuperHM-L、TSK gel SuperHM-M、TSK gel SuperHM-N（東ソー（株）製）を直列に接続した。

移動相：テトラヒドロフラン（流速 1 ml/分）

カラムオープン：40℃

検出器：RI [RI-8000（東ソー（株）製）]

【0085】

【表 1】

第 1 表

両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル	水酸基価 (KOHmg/g)	水分 (ppm)	数平均分子量
a	62.6	82	1,915

【0086】

参考例 2：両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b（化合物 A において、 R^1 がイソブチルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 が水素原子である化合物）

1 L ガラス製フラスコに、オルトギ酸エチルエステル 25.3 g、トルエン 250 g および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.13 g を加えた。この溶液を 20℃ で攪拌しながら、イソブチルビニルエーテル 344 g を添加した。イソブチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 355 g を得た。2 L ガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 350 g、酢酸 420 g および水 245 g を加えて 60℃ で 3 時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にアルデヒドを有するポリイソブチルビニルエーテル 310 g を得た。1 L SUS 製オートクレーブに、得られた両末端にアルデヒドを有するポリイソブチルビニルエーテル 130 g、エタノール 420 g およびラネーニッケル 19.5 g を加え、水素 20 kg/cm² を導入した。オートクレーブを 80℃ に加熱し、4 時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 111 g を得た。

【0087】

得られた両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b の分子特性を第 2 表に示す。数平均分子量および分子量分布は参考例 1 記載の GPC 測定条件下で測定した。

【0088】

【表2】

第2表

両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル	水酸基価 (KOH mg/g)	水分 (ppm)	数平均分子量	分子量分布 Mw/Mn
b	58.2	75	2,250	1.23

【0089】

実施例1：ポリウレタンの製造

参考例1で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルaを用い、第3表に示す配合組成で、ワンショット法（予熱温度：120℃、反応時間：6分、熟成温度：80℃、熟成時間：72時間）によりポリウレタン1を製造した。

【0090】

【表3】

第3表

ポリウレタン	両末端に水酸基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
1	a : 72.2	19.3	3.5

【0091】

ポリウレタン1の重量平均分子量を第5表に示す。重量平均分子量はGPCにより測定した。GPC分析条件は、前記と同様である。以下の実施例のポリウレタンについても、同様のGPC条件で、その重量平均分子量を測定した。

実施例2、3：ポリウレタンの製造

配合組成を第4表のポリウレタン2、3の組成に変更する以外は、実施例1と同様にしてポリウレタン2、3を合成した。

【0092】

【表 4】

第 4 表

ポリウレタン	両末端に水酸基を有する ポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタン ジイソシアネート (g)	1, 4-ブタン ジオール (g)
2	a : 86.9	49.7	13.4
3	b : 76.1	20.2	3.6

【0093】

ポリウレタン 2、3 の重量平均分子量を第 5 表に示す。

【0094】

【表 5】

第 5 表

ポリウレタン	重量平均分子量
1	39,700
2	50,200
3	51,300

【0095】

比較例 1 : ポリウレタンの製造

ポリブタジエンポリオール [日本曹達 (株) 製、品名 : G-2000、水酸基価 : 52.2 KOHmg/g、数平均分子量 : 1900] を用い、第 6 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 4 を製造した。ポリブタジエンポリオールと 1, 4-ブタンジオールは 120℃ で相溶せず、白濁状態となった。

【0096】

【表 6】

第 6 表

ポリウレタン	ポリブタジエンポリオール (g)	ジフェニルメタン ジイソシアネート (g)	1, 4-ブタン ジオール (g)
4	110.4	52.1	14.1

【 0 0 9 7 】

得られたポリウレタン 4 の重量平均分子量を第 7 表に示す。

【 0 0 9 8 】

【表 7】

第 7 表

ポリウレタン	重量平均分子量
4	98,000

【 0 0 9 9 】

試験例 1 : 機械的強度、透明性

以上のようにして得たポリウレタン 1 ~ 4 から得られるフィルムの機械的強度、透明性を以下のようにして測定した。

機械的強度測定試料の作製 実施例 1 ~ 3、比較例 1 で製造したポリウレタンを用い、厚さ 300 ミクロンのフィルムを下記条件でプレス成形により作成した。

予熱条件 : 金型中で 160℃ (ポリウレタン 1)、180℃ (ポリウレタン 2)、80℃ (ポリウレタン 3)、180℃ (ポリウレタン 4) で 5 分間予熱した。

熱プレス条件 : 160℃ (ポリウレタン 1)、180℃ (ポリウレタン 2)、80℃ (ポリウレタン 3)、180℃ (ポリウレタン 4) で、150 kgf/cm²、120 秒間、30 kgf/cm²、30 秒間加圧し、続いて 20℃ で、70 kgf/cm²、120 秒間加圧した。

【 0 1 0 0 】

上記のポリウレタンフィルムについて、JIS K-7311 に従って 23℃ で引っ張り試験を行った。その測定結果、フィルムの外観、THF (テトラヒドロフラン) に対する溶解性を第 8 表に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 8】

第 8 表

ポリウレタン	硬度 (JIS A)	100% モジュラス (MPa)	最大点強度 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	透明性	THF 溶解性
1	65	1.6	2.9	1.4	1500	○	○
2	84	8.3	9.5	9.3	230	△～○	○
3	66	1.7	2.7		1600	△～○	○
4	52	0.9	1.1	0.7	460	×	×

【0102】

第 8 表中の透明性、THF 溶解性（サンプル 0.2 g を THF 99.8 g に溶解させた）は、以下のように評価した。

透明性：○：透明である、△ややにごりがある、×透明でない

THF 溶解性：○：不溶物なし、×：不溶物あり

本発明のポリウレタン 1、2、3 は、ポリウレタン 4 と比較して、優れた破断強度、透明性、溶媒溶解性を示した。

実施例 4：ウレタンアクリレートの製造

1 L ガラス製フラスコに、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 358.4 g、参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a 383 g（0.2 モル）および 4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン 104.8 g（0.4 モル）を仕込んだ。窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ 70℃ まで加熱し、70℃ を保ったまま 2 時間反応を続けた。いったん反応混合物を室温まで冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレート 46.4 g（0.4 モル）を加え、80℃ に加熱して 2 時間反応させた。反応生成物の IR スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収は検知されなかった。また、この反応生成物の固形分は 59 重量%であった。

比較例 2：ポリウレタンの製造

ポリオキシプロピレングリコール〔三洋化成工業（株）製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 KOH mg/g、数平均分子量：2000〕を用い、第 9 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 5 を製造した。

【0103】

【表 9】

第 9 表

ポリウレタン	ポリオキシプロピ レングリコール (g)	ジフェニルメタ ンジイソシアネ ート (g)	1,4-ブタ ンジオール (g)
5	122.5	61.0	16.5

【0104】

得られたポリウレタン 5 の重量平均分子量を第 10 表に示す。

【0105】

【表 10】

第 10 表

ポリウレタン	重量平均分子量
5	121,000

【0106】

比較例 3 : ポリウレタンの製造

1,4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール [旭電化工業 (株) 製、品名 : F9-30、水酸基価 : 55.3 KOHmg/g、数平均分子量 : 2000] を用い、第 11 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 6 を製造した。

【0107】

【表 11】

第 11 表

ポリウレタン	ポリエステル ポリオール (g)	ジフェニルメ タンジイソシ アネート (g)	1,4-ブタン ジオール (g)
6	122.8	60.5	16.7

【0108】

得られたポリウレタン 6 の重量平均分子量を第 12 表に示す。

【0109】

【表12】

第12表

ポリウレタン	重量平均分子量
6	93,000

【0110】

試験例2：耐加水分解性

以上のようにして得たポリウレタン1～3および5、6の耐加水分解性を以下のようにして評価した。

試験例1と同様な方法で得たポリウレタンフィルムを100℃の水に浸漬し、重量平均分子量の保持率の経時変化を測定した。重量平均分子量は、実施例1と同様の方法で測定した。その測定結果を第13表に示す。

【0111】

【表13】

第13表

ポリウレタン	重量平均分子量保持率 (%)	
	7日後	14日後
1	86	82
2	79	82
3	90	85
5	34	26
6	23	7

【0112】

本発明のポリウレタン1～3はポリウレタン5、6と比較して、優れた耐加水分解性を示した。

試験例3：耐熱老化性

以上のようにして得たポリウレタン1～3および5の耐熱老化性を以下のようにして評価した。

【0113】

試験例 1 と同様な方法で得たポリウレタンフィルムを 125℃ のオーブンに入れ、重量平均分子量の保持率の経時変化を測定した。重量平均分子量は、実施例 1 と同様な方法で測定した。その測定結果を第 14 表に示す。

【0114】

【表 14】

第 14 表

ポリウレタン No.	7 日後 重量平均分子量保持率 (%)
1	108
2	103
3	111
5	67

【0115】

本発明のポリウレタン 1～3 はポリウレタン 5 と比較して、優れた耐熱老化性を示した。

試験例 4：電気的特性

以上のようにして得たポリウレタン 2、3、5 および 6 の電気的特性を以下のようにして評価した。

【0116】

試験例 1 と同様な方法で得たポリウレタンフィルムについて、JIS K 6911 に従って体積抵抗率を測定した。その測定結果を第 15 表に示す。

【0117】

【表 15】

第 15 表

ポリウレタン	体積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)
2	3.7×10^{15}
3	8.1×10^{15}
5	1.0×10^{13}
6	4.9×10^{14}

【0118】

本発明のポリウレタン 2、3 は、ポリウレタン 5、6 と比較して、優れた電気絶縁性を示した。

実施例 5 : 水性ポリウレタン樹脂の製造

1 L ガラス製フラスコに、参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a を 153 g (0.08 モル)、ジメチロールブタン酸 (DMBA) を 16.9 g (0.11 モル) 仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 80℃ に昇温した。フラスコ内に窒素を供給すると同時に真空ポンプを用いて排気を行いながら、さらに 30 分間攪拌を続けた。真空ポンプによる排気を停止した後に、フラスコ内温度を 60℃ に下げ、アセトン 60 g を加えた。再び 80℃ に昇温した後、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 117.8 g (0.53 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内温度を 80℃ に保持し、反応液中のイソシアネート基の反応率が 95% 以上になるまで攪拌を続けた。その後、反応物を 60℃ まで冷却し、トリエチルアミン 11.6 g (0.11 モル) を添加してウレタンプレポリマー中のカルボキシル基を中和し、ウレタンプレポリマーを得た。

【0119】

得られたウレタンプレポリマーにホモキサーで 3000~4000 rpm で攪拌しながら蒸留水 480 g を少しずつ加え、ウレタンプレポリマーの水性分散体を得た。ホモキサーによる攪拌を継続しながら、この水性分散体にエチレンジアミン (EDA) 19.9 g (0.33 モル) を加え目的の水性ポリウレタン樹脂 1 を得た。

実施例 6 : 水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えて参考例 2 で得た両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 180 g (0.08 モル) を用いた以外は実施例 4 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 2 を得た。

比較例 4 : 水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名: PP-2000、水酸基価: 55.5 KOHmg/g、数平均分子量: 2000] 161 g (0.08 モル) を用いた以外は実施例 4 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 3 を

得た。

比較例 5：水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えて 1, 4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール〔旭電化工業（株）製、品名：F9-30、水酸基価：55.3 KOHmg/g、数平均分子量：2000〕162g（0.08モル）を用いた以外は実施例 4 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 4 を得た。

試験例 5：耐加水分解性

以上のようにして得た水性ポリウレタン樹脂 1～4 から得られるフィルムの耐加水分解性を以下のようにして評価した。前記のポリウレタンフィルムを 100℃の水に 7 日間、浸漬し、重量平均分子量を測定し、その測定結果から重量平均分子量の保持率（試験後／試験前の重量平均分子量×100）を求めた。該保持率の結果を第 16 表に示す。

【0120】

【表 16】

第 16 表

水性ポリウレタン樹脂	耐加水分解性 分子量保持率 (%)
1	75
2	86
3	31
4	18

【0121】

本発明の水性ポリウレタン樹脂 1 および 2 は、水性ポリウレタン樹脂 3 および 4 と比較して、優れた耐加水分解性を示した。

実施例 7：ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えて参考例 2 で得た両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 450g（0.2モル）を用いる以外は実施例 6 と同様にしてウレタンアクリレート

を得た。

比較例 6：ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 KOHmg/g、数平均分子量：2000] 404g (0.2 モル) を用いた以外は実施例 6 と同様にしてウレタンアクリレートを得た。

比較例 7：ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えて 1,4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール [旭電化工業 (株) 製、品名：F9-30、水酸基価：55.3 KOHmg/g、数平均分子量：2000] 406g (0.2 モル) を用いた以外は実施例 6 と同様にしてウレタンアクリレートを得た。

試験例 6：耐加水分解性

実施例 4、7、比較例 6、7 で得たウレタンアクリレートに、ウレタンアクリレート 100 重量部に対して IRGACURE 184 (チバスペシャリティケミカルズ製) 2.0 重量部、IRGACURE 819 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.5 重量部および IRGANOX 1035 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.3 重量部を溶解させ、次いで 0.27mm のアプリケーションナーを用いてガラス板上に塗布した。60℃オーブンで一晩真空乾燥後、23℃/湿度 50% で一晩乾燥させた。その後、以下の条件で硬化させた。

硬化装置：アイグラフィックス社製紫外線硬化装置

ランプ：メタルハライドランプ (光路長 25cm) および高圧水銀ランプ (光路長 25cm)

強度：80W/cm

コンベアー速度：4.6m/分

照射距離：60cm

得られた硬化フィルムを 100℃の水に 7 日または 14 日間、浸漬し、引張り試験における最大点強度の保持率 (試験後/試験前の最大点強度×100) の経

時変化を測定した。引張り試験は J I S K - 7 1 1 3 に従って行った。その測定結果を第 1 7 表に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 1 7】

第 1 7 表

ウレタンアクリレート	最大点強度保持率 (%)	
	7 日後	1 4 日後
実施例 4	8 6	8 3
実施例 7	9 0	8 7
比較例 6	4 5	3 8
比較例 7	3 6	2 0

【 0 1 2 3 】

実施例 4 および 7 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物は比較例 6 および 7 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物と比較して、優れた耐加水分解性を示した。

実施例 8 : ウレタンビニルエーテルの製造

5 0 0 m L のガラス製フラスコに、2, 4 - トリレンジイソシアネート 4 3 . 0 g (0 . 2 5 モル) 、参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a 2 8 7 . 3 g (0 . 1 5 モル) およびジラウリル酸ジ n - ブチルスズ 0 . 2 3 g (0 . 3 6 ミリモル) を仕込み、窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ 8 0 ° C まで加熱し、1 時間反応させた。いったん反応混合物を 6 0 ° C まで冷却し、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル 1 8 . 5 g (0 . 2 モル) を加え、7 0 ° C で 1 時間反応させた。この反応生成物の IR スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収は検知されなかった。

実施例 9 : ウレタンビニルエーテルの製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a に変えて参考例 2 で得た両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 3 3 7 . 5 g (0 . 1 5 モル) を用いる以外は実施例 6 と同様にしてウレタンビニルエーテルを得た。

比較例 8 : ウレタンビニルエーテルの製造

参考例 1 で得た両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルaに変えてポリオキシプロピレングリコール〔三洋化成工業（株）製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 KOHmg/g、数平均分子量：2000〕303g（0.15モル）を用いる以外は実施例 6 と同様にしてウレタンビニルエーテルを得た。

試験例 7 : 耐加水分解性等

実施例 8、9 および比較例 8 で得たウレタンビニルエーテルを以下の条件で硬化させ、得られたフィルムの機械的強度を測定した。

【0124】

ウレタンビニルエーテルのTHF溶液（固形分60%）を調製し、ウレタンビニルエーテル100重量部に対してオプトマーSP-170（旭電化製）2.5重量部を溶解させ、次いで0.254mmのアプリケーターを用いてガラス板上に塗布した。60℃オーブンで一晩真空乾燥後、以下の条件で硬化するまで紫外線を照射した。

硬化装置：アイグラフィックス社製紫外線硬化装置

ランプ：メタルハライドランプ（光路長25cm）および高圧水銀ランプ（光路長25cm）

強度：160W/cm

コンベアー速度：4.6m/分

照射距離：20cm

得られた50μmの硬化フィルムについて、JIS K-7113に準じて23℃で引っ張り試験を行った。また、得られた硬化フィルムを90℃/湿度95%の恒温恒湿槽中に7日間および14日間保持し、最大点強度の保持率の経時変化を測定し、耐侯性および耐水性を評価した。

【0125】

以上の測定結果を第18表および第19表に示す。

【0126】

【表 18】

第 18 表

ウレタンビニル エーテル	100% モジュラス (MPa)	最大点強度 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	引張り 弾性率 (MPa)
実施例 8	1.1	1.9	1.9	110	2.0
実施例 9	1.1	1.8	1.8	120	1.9
比較例 8	2.3	2.9	2.9	170	3.4

【0127】

【表 19】

第 19 表

ウレタンビニル エーテル	最大点強度保持率 (%)	
	7 日後	14 日後
実施例 8	93	90
実施例 9	95	89
比較例 8	52	45

【0128】

実施例 8 および実施例 9 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物は比較例 8 で得たウレタンアルケニルエーテルを硬化させて得られる硬化物と比較して、弾性率が低く柔軟であることに加えて、優れた耐候性および耐水性を示した。

【0129】

【発明の効果】

本発明により、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、ブレッシャークッカーテストでの結果等に優れたポリウレタン、ポリエステル等が提供される。

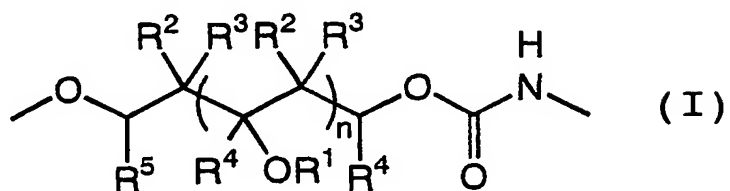
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、柔軟性等に優れたポリアルケニルエーテル系のポリウレタン等を提供することにある。

【解決手段】 分子内に一般式 (I)

【化 2 0】



(式中、 n は、2～1000の整数を表し、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むポリウレタン等を提供する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000162607]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町1丁目6番1号
氏 名	協和油化株式会社